

SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

Patent Number: JP1239548
Publication date: 1989-09-25
Inventor(s): OHASHI MINORU; others: 01
Applicant(s): MITSUBISHI PAPER MILLS LTD
Requested Patent: ☐ JP1239548
Application Number: JP19880068453 19880322
Priority Number(s):
IPC Classification: G03C1/84
EC Classification:
Equivalents:

RECEIVED
OCT 01 2003
TECH CENTER 1600/2900

Abstract

PURPOSE: To prevent the irradiation and the halation of the sensitive material by providing a hydrophilic colloid layer contg. at least one kind of specified dyestuffs in the sensitive material.

CONSTITUTION: The hydrophilic colloid layer contg. at least one kind of the dyestuffs shown by formula I is provided in the sensitive material. In the formula, R1 and R2 may be the same or different with each other, and are each alkyl group which may be substd., Z1 and Z12 are each a nonmetal atomic group necessary for forming a benzocondensed ring or a naphthocondensed ring which is substd., respectively, R1, R2, Z1 and Z2 are each a group capable of forming a cyclicimide group in a dyestuff molecule, R3-R6 are the same or different with each other, and are each alkyl group which may be substd., L is methine group which may be substd., X is an anion. Thus, the irradiation and the halation of the sensitive material are prevented.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)9月25日

G 03 C 1/84

7102-2H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料

⑮ 特 願 昭63-68453

⑯ 出 願 昭63(1988)3月22日

⑰ 発 明 者 大 橋 稔 京都府長岡京市開田1丁目6番6号 三菱製紙株式会社京都工場内

⑱ 発 明 者 堀 井 松 一 京都府長岡京市開田1丁目6番6号 三菱製紙株式会社京都工場内

⑲ 出 願 人 三菱製紙株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

明 細 書

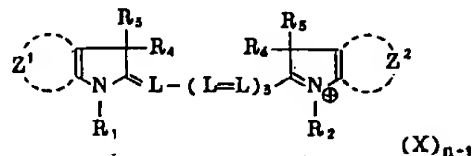
1. 発明の名称

ハロゲン化銀写真感光材料

2. 特許請求の範囲

1. 下記一般式(1)で表わされる染料の少なくとも一種を含有する親水性コロイド層を有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(1)



(式中 R_1 、 R_2 は互いに同じでも異なっているもよく、置換又は無置換のアルキル基を示し、 Z^1 及び Z^2 は、それぞれ置換基を有するベンゾ融合環又はナフト融合環を形成するのに必要な非金属原子群を示す。

ただし R_1 、 R_2 、 Z^1 及び Z^2 は、染料分子が少なくとも1個の $-N\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \diagdown \\ \text{Y} \end{smallmatrix}$ で表わされる環状イミド基を有することを可能にする基を示すもの

とする。

R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は互いに同じでも異なっているもよく、置換又は無置換のアルキル基を示す。

L は置換又は無置換のメチン基を示し、 X はアニオンを示す。

Y は環状イミドを形成しうる非金属原子群をあらわす。

n は1又は2であり、染料が分子内塩を形成する時は1である。)

3. 発明の詳細な説明

(A) 産業上の利用分野

本発明は、ハロゲン化銀写真感光材料に関するものであり、特に詳しくは、染色された親水性コロイド層を有するハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。

(B) 従来の技術

ハロゲン化銀写真感光材料に於て、特定の波長域の光を吸収させる目的で、写真乳剤層又はその他の層を着色することがしばしば行われる。

写真乳剤層に入射すべき光の分光組成を制御することが必要なとき、写真感光材料上の写真乳剤層よりも支持体から遠い側に着色層が設けられる。

この様な着色層はフィルター層と呼ばれる。

重層カラー感光材料の如く写真乳剤層が複数ある場合には、フィルター層がそれらの中間に位置することもある。

写真乳剤層を通過する際、あるいは通過後に散乱された光が、乳剤層と支持体の界面、あるいは乳剤層と反対側の感光材料の表面で反射されて再び写真乳剤層中に入射することに基づく画像のボケ、すなわちハレーションを防止することを目的として、写真乳剤層と支持体の間、あるいは支持体の写真乳剤層とは反対の面に着色層を設けることが行なわれる。

この様な着色層はハレーション防止層と呼ばれる。

重層カラー感光材料の如く、写真乳剤層が複数ある場合には、それらの層の中間にハレシ

ン防止層がおかれることもある。

写真乳剤層中での光の散乱に基づく画像鮮鋭度の低下(この現象は一般にイラジエーションと呼ばれている)を防止するために、写真乳剤層を着色することも行なわれる。

これらの着色すべき層は、親水性コロイドから成る場合が多く、従ってその着色のためには通常、水溶性染料を層中に含有させる。

この染料は、下記の様な条件を満足することが必要である。

- (1) 使用目的に応じた適正な分光吸収を有すること。
- (2) 吸光度が充分高いこと。
- (3) 写真化学的に不活性であること。つまり、ハロゲン化銀写真乳剤層の性能に化学的な意味での悪影響、例えば感度の低下、潜像退行、あるいはカブリを与えないこと。
- (4) (写真乳剤)塗液調製中や乳剤製造中および保存中に変退色などの経時変化を起こさないこと。

(5) (写真乳剤)塗液中に添加した際に、粘度の上昇をきたして、塗布故障の状態をおこさないこと。

(6) 写真処理過程に於て、脱色されるか又は溶解除去されて、処理後の写真感光材料上に有害な着色を残さないこと。

この様な条件を満足させるために、従来から、可視光又は紫外光を吸収する多くの染料が提案されている。

特に700nm以下の波長に増感された写真要素に於ては、上述した像改良の目的のために、トリアリールメタン系及びオキソノール系染料が広く使用されている。

一方、近年、赤外領域に増感された記録材料、例えば近赤外レーザーの出力を記録する記録材料としての写真感光材料用に、赤外領域で吸収するハレーション防止及びイラジエーション防止染料の開発が要望されていた。

例えば、この様な写真感光材料の露光方法の一つに原図を走査し、その画像に基づいてハ

ゲン化銀写真感光材料上に露光を行い、原図の画像に対応するネガ画像もしくはポジ画像を形成するいわゆるスキャナー方式による画像形成方法が知られている。

このスキャナー方式の記録用光源として、半導体レーザーが最も好ましく用いられる。

この半導体レーザーは、小型で安価、しかも変調が容易であり、他のHe-Neレーザー、アルゴンレーザーなどよりも長寿命でかつ赤外域に発光するため、赤外域に感光性を有する感光材料を用いると、明るいセーフライトが使用できるため、取扱い作業性が良くなるという利点を有している。

この様な赤外域に感光性を有する写真感光材料用の染料などについては、

- (イ) 特開昭50-100116号、同61-174540号、及び同62-3250号に特定インドアニリン染料を赤外線吸収用の染料として用いること及び
- (ロ) 特開昭55-21094号、同55-21

095号、同55-21096号及びリサーチ・ディスクロージャー誌22338号に特定の2-カルバモイル-1-ナフトールカブラーと発色現像主薬とから赤外色素を親水性コロイド態中で形成できることが記載されている。

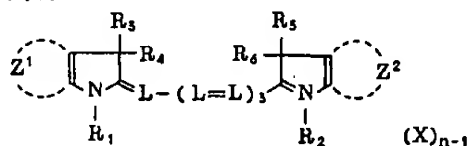
しかし、上記(1)のインドアニリン染料は、経時安定性に乏しかったり、写真処理過程に於いて、脱色が不充分であつたり、吸光度が低いため充分な効果の発現のためには、かなり多量の染料が必要であつたり、写真化学的に不活性でないために、減感又はカブリの増大をひきおこすという欠点を有していた。

更にインドアニリン染料のあるものは、(写真乳剤)塗液中に添加した時、粘度の増大をきたし、塗布不能の状態をきたすものが、多々あった。

又、上記(4)の2-カルバモイル-1-ナフトールと発色現像主薬とから形成される赤外色素は非水溶性であるために、親水性コロイド層に相

果、本発明の目的は予期せざること、下記一般式(I)で表わされる染料の少なくとも一種を含有する親水性コロイド層を有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料によって達成されることを見出した。

一般式 (I)



式中、 R_1 、 R_2 は互いに同じでも異なっているもよく、置換又は無置換のアルキル基（炭素数 1～5 の低級アルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基など）が好ましく、置換基（例えばスルホ基、カルボキシ基、水酸基、 $-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \diagdown \\ \text{Y} \end{smallmatrix}$ で表わされる環状イミド基など）を有しているもよい）を示しており、 Z_1 及び Z_2 はそれぞれ置換基を有するベンゾ縮合環又はナフト縮合環を形成するのに必要な非金属原子群を表わしており、該環の置換基として

込む場合には、油溶性の溶剤が必要であり、その結果膜厚の増大や膜強度の減少という好ましくない現象をひきおこしていた。

更に、これらの色素は非水溶性のために写真処理過程に於いて、溶出脱色しにくいという欠点を有していた。

従って、従来の染料は、それに要求される上述の条件、(1)～(6)を全て満足しうるものではなく、そのため上記の如く優れた性能を有する半導体レーザーの特性を生かす写真感光材料用の染料が望まれていた。

(C) 発明の目的

従つて、本発明の目的は、上述した諸条件(1)～(6)を満足させるすぐれたイラジエーションおよびハレーション防止およびフィルター効果を有する水溶性の写真用感光染料によつて着色された親水性コロイド層を有するハロゲン化銀写真感光材料を提供することである。

(D) 発明の構成

本発明者らは、水溶性染料を種々検討した結

は、スルホ基、カルボキシル基、水酸基、ハロゲン原子、シアノ基、置換アミノ基（例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基など）、 $\text{-N} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \diagdown \\ \text{Y} \end{smallmatrix}$ で表わされる環状イミド基又は直接もしくは2箇の連結基を介して環に結合した置換もしくは無置換の炭素数1～5のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基など（置換基としてはスルホ基、カルボキシル基、水酸基、 $\text{-N} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \diagdown \\ \text{Y} \end{smallmatrix}$ で表わされる環状イミド基など）を表わし、2箇の連結基としては、例えば、 -O- 、 -NHCO- 、 $\text{-NHSO}_2\text{-}$ 、 -NHCOO- 、 -NHCONH- 、 -COO- 、 -CO- 、 $\text{-SO}_2\text{-}$ などがあげられる。

ただし、 R_1 、 R_2 、 Z_1 及び Z_2 は、染料分子が少なくとも 1 個の $-N \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \\ Y \end{smallmatrix}$ で表わされる環状イミド基を有することを可能にする基を示しているものとする。

R_3 、 R_4 、 R_5 、及び R_6 は互いに同じでも異なっているとしても良く、置換又は無置換のアルキル基（炭素数1〜5の低級アルキル基（例えばメチル

基、エチル基、プロピル基、ブチル基など)が好ましく、置換基(例えばスルホ基、カルボキシル基、水酸基など)を有していても良い)を示す。

Lは置換又は無置換のメチン基を示し、Xはアニオンを示す。

Xで表わされるアニオンには、ハロゲンイオン、P-トルエンスルホン酸イオン、メチル硫酸イオンなどがあげられる。

nは、1又は2であり、染料が分子内塩を形成するときは1である。

Yは環状イミドを形成しうる非金属原子群を表わしており、該環状イミド基は、特に5員環が好ましく、コハク酸イミド基、フタルイミド基、オルトベンズスルホイミド基、マレイミド基などをあげることができる。

上記一般式(1)で示される本発明の染料で着色されたハロゲン化銀写真感光材料は、目的とする波長領域に於て、高い分子吸光係数を有しているにもかかわらず、他の波長領域には、ほ

とんど不要な副吸収がなく、更に、カブリ、減感などの写真特性への悪影響をひきおこすことなく、少ない使用量ですぐれたイラジエーション防止、ハレーション防止およびフィルター効果を充分に発現することができる。

又、現像処理工程後には、感光材料中から完全かつ迅速に染料が脱色、溶出するので、仕上がった写真画像には、前記目的で含有させた染料の残存はもちろんのこと、脱色染料の復色による色汚染、更には現像処理液の着色による再染着は見受けられない。

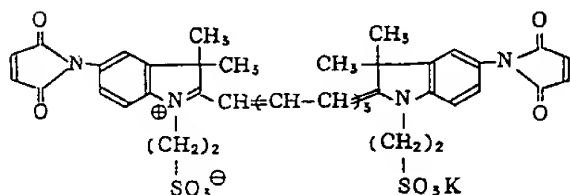
更に又、本発明の染料は染料溶液調製時の変退色などの変化は起こらず、写真感光乳剤調製中やその後の保存中に於ける湿熱などの外的条件に対しても影響をうけることなく安定であるという利点を有している。

更に又、本発明の染料は、(写真乳剤)塗布液中に添加した時、粘度の増大が全く認められず何ら塗布異常がみられなかった。

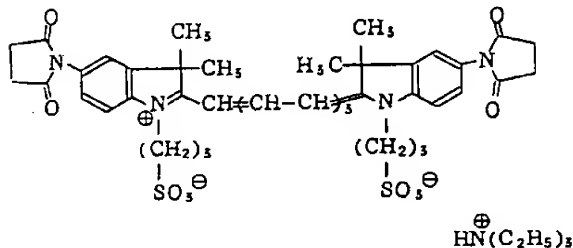
次に一般式(1)で表わされる本発明の染料の

内で代表的な例を挙げるが、本発明の範囲は、これらに限定されるものでない。

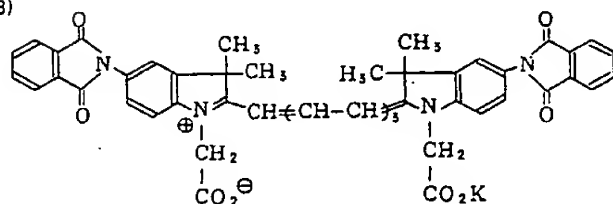
(1)



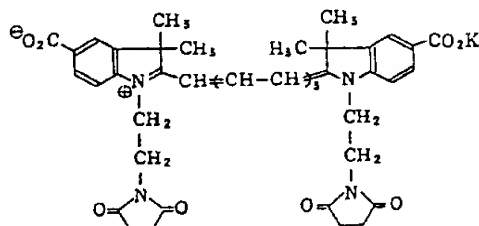
(2)



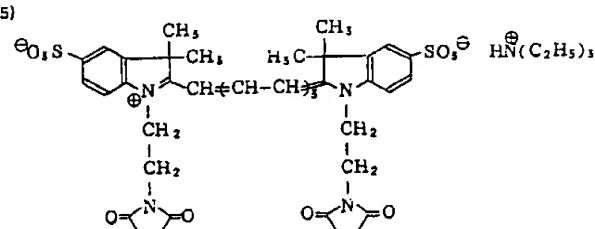
(3)



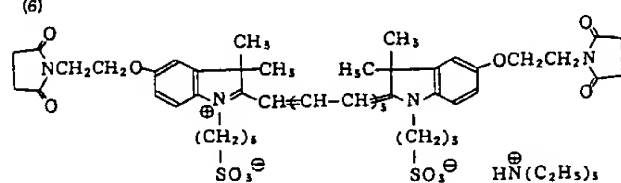
(4)

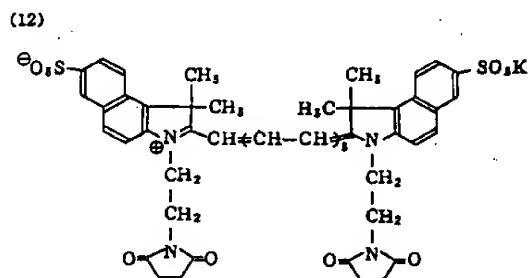
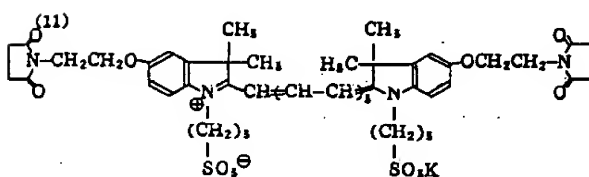
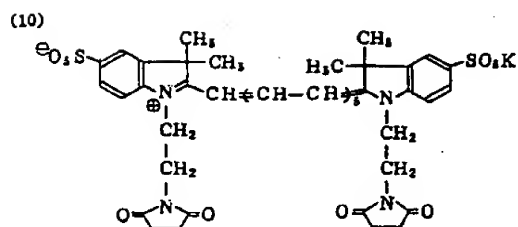
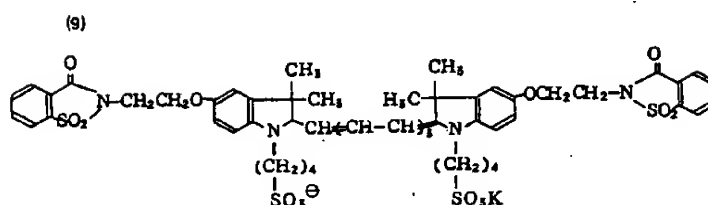
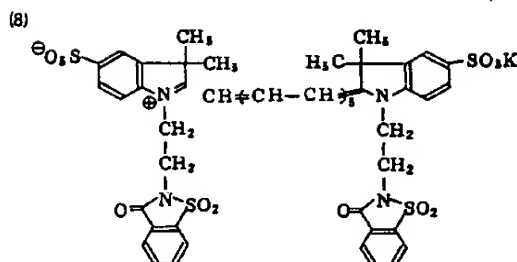
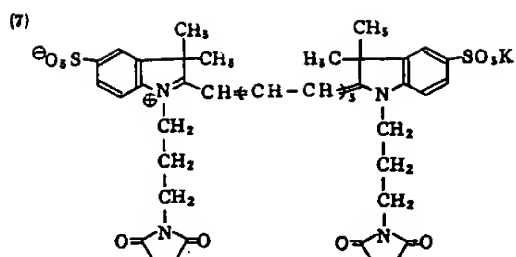


(5)



(6)





一般式(1)で表わされる染料は、吸収極大が、
730~850nmの範囲にあり、ジャーナル・オブ・
ザ・ケミカル・ソサエティ〔J. Chem. Soc.,
189(1933)〕や米国特許2,895,955号明
細書や以下の合成例を参考にして合成することが
できる。

合成例1. (例示化合物2の合成)

2,3-トリメチル-5-スクシンイミド-1
-(3-スルホプロピル)インドレニン3.8gと
メタノール80mlの混合液にトリエチルアミン2.
8ml、グルタコンアルデヒドジアニル塩酸塩1.7
gを加え、よく撹拌後無水酢酸1.5mlを加え、室
温にて一夜撹拌した。

反応後、反応液を減圧下溶媒留去し、カラムクロ
マトグラフィーを行って目的物を得た。(展開:
クロロホルム-メタノール混合溶媒)

暗緑色金属光沢晶

収量: 3.9g

メタノール
 λ_{\max} 753nm

水
 λ_{\max} 747nm

合成例2 (例示化合物5の合成)

1-(2-スクシンイミドエチル)-2,3,3-トリメチルインドレニウム-5-スルホネート3.64gにメタノール80ml及びトリエチルアミン2.8mlを加えてしばらく攪拌後、グルタコンアルデヒドジアニル塩酸塩1.7gを加えてよく攪拌したのち無水酢酸1.5mlを加え、室温にて一夜攪拌した。

反応後、反応液を減圧下溶媒留去し、カラムクロマトグラフィーを行って、目的物を得た。(展開：クロロホルム-メタノール)

暗緑色金属光沢品

収量：2.9g	メタノール λ_{\max}	750nm
	水 λ_{\max}	747nm

前記一般式(1)で示される本発明の染料をハロゲン化銀写真乳剤又は保護コロイド溶液中に添加するには、水溶液又は、メタノール、エタノール、セロソルブ類、グリコール類、ジメチルホルムアミド等の溶液として、又、これらの有機溶媒と水

をさせることもできる。

ハロゲン化銀乳剤の保護コロイドとしては、ゼラチンの他に、フタル化ゼラチンやマロン化ゼラチンの様なゼラチン誘導体、ポリビニルアルコールやポリビニルピロリドンの様な水溶性ポリマー、そして寸法安定性のための可塑剤、ラテックスポリマーなどを加えることができる。

更に、本発明の染料が用いられるハロゲン化銀写真乳剤は、バライタ紙、レジコート紙、合成紙、セルローズトリアセテート系あるいはポリエステル系などの天然又は合成の高分子フィルムなどの支持体に塗布することができる。

次に実施例によって本発明をさらに詳しく述べる。

(E) 発明の効果

実施例1

ゼラチン1.55gを水15.0mlに加えて膨潤させた後、40.0℃に加温してゼラチンを溶解した。このゼラチン溶液に本発明の染料と後述する比較染料の水溶液(2.0×10^{-4} モル/水2.0ml)と硬

との混合溶液として乳剤層、被塗層、下引層、中間層、保護層、紫外線吸収層中に添加し、存在せしめることができる。

これら染料の使用量は、適用する写真層によって異なるが、一般には感光材料の面積1㎡当り10～1,000mgになる様に塗布される。

本発明の染料が用いられるハロゲン化銀写真乳剤としては、例えば塩化銀、臭化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀などの乳剤がある。

又、本発明の染料が用いられるハロゲン化銀写真乳剤は、通常用いられるシアニン、メロシアン色素等で分光増感される。更に公知の方法により、アミノ基あるいはアンモニウム基を含むポリマー、含窒素複素環を含むポリマー等の塩基性媒染剤、安定剤およびその前駆体、界面活性剤、硬膜剤、紫外線吸収剤、蛍光増白剤、現像主薬およびその前駆体等のような添加剤を含有せしめることができる。

ハロゲン化銀写真乳剤がカラー感光材料に用いられる時には、カラーカプラーやその分散剤を含

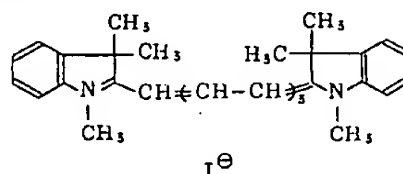
膜剤、界面活性剤を加え、更に水を加えて全量を40.0mlにした。次にこの着色溶液を、下引きを施したポリエステルフィルムベース上に塗布量が80g/㎡になる様に塗布した。

この様にして得られた各試料を50℃で1日間加温した。

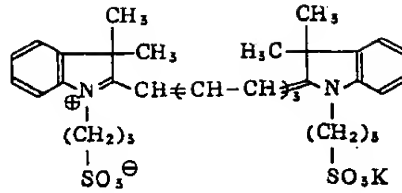
各試料を30℃のD-72現像液に5秒および15秒間浸漬した後、流水中で10秒間水洗し、付着した水滴を何紙ではさんで吸いとり、乾燥して処理済の試料とした。

試料および処理済試料の600～900nmでの光学酸度及び濃度変化を島津製二波長/ダブルビーム自記分光光度計(UV-3000)にて測定した。得られた結果を表-1に示す。

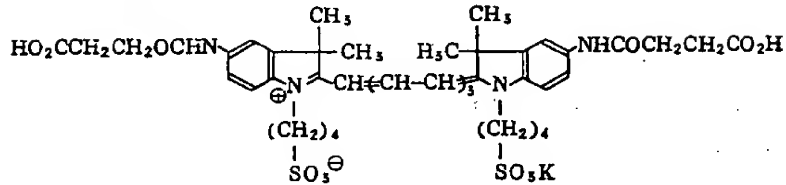
比較染料A



比較染料 B



比較染料 C



比較染料 D

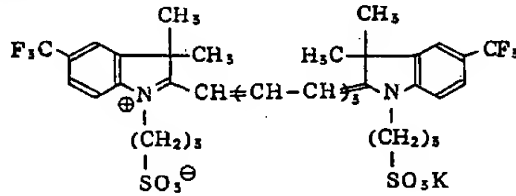


表 1

染料 番号	染料 名	処置前の光学密度 (OD)		処置後の光学密度 (OD)		残存率 (%)
		OD/λmax (nm)	OD/780nm	5秒 (OD/λmax)	15秒 (OD/λmax)	
1	2	4.64/765	4.12	0.02	0.01	0.22
2	4	3.06/768	2.95	0.02	0.01	0.33
3	5	3.64/765	3.04	0.02	0.01	0.27
4	6	2.88/780	2.88	0.04	0.02	0.69
5	7	3.84/765	3.30	0.02	0.01	0.26
6	8	2.95/765	2.80	0.03	0.02	0.68
7	A	2.58/760	2.31	1.93	1.90	74.2
8	B	3.28/755	2.52	1.88	1.44	44.0
9	C	2.36/788	2.32	0.20	0.13	5.51
10	D	3.6/720	2.40	1.20	1.18	32.8

注) 残色率 = $\frac{15秒処理後のOD値 (J_{max})}{処置前のOD値 (J_{max})} \times 100$

表 1 より明らかな様に、本発明の染料は、処理前の光学密度が大きく、かつ、比較染料と比べると 780 nm に於ける密度が高いことがわかる。

更に又、残色率が少ないことから、本発明の染料は、脱色、溶出性にすぐれていることがわかる。更に比較染料 A 及び D の塗布サンプルをみると、染料の凝集に起因する表面のザラツキがみられたが、本発明の染料は、いずれもかかる現象は発生しなかった。

実施例 2

本発明の染料 2、3、4、5、7、の 1 多水溶液を 10 多セラチン水溶液に加えて、80 g/m² の塗布膜とした場合の 780 nm に於ける光学密度が 1.0 となる様に調整し、10 多サポニン水溶液をセラチン水溶液 150 ml に対し 5 ml、10 多ホルマリンを 1.5 ml 加えて得られた、着色したセラチン水溶液を用いて、実施例 1 と同様な操作を行い、光学密度 1.0 の硬膜された塗布膜を得た。

この塗布膜の上に純臭化銀乳剤を塗布し、下記組成の現像液を用いて、20℃で90秒間

＜＜ 現像液の組成 ＞＞

メトール	3 g
亜硫酸ナトリウム	45 g
ハイドロキノン	12 g
炭酸ナトリウム(1水塩)	80 g
臭化カリウム	2 g

水を加えて全量を1 Lとする。

現像したのち、常法に従って定着、水洗し乾燥した。

得られた処理済のフィルムの光学濃度を、実施例1で述べた方法により求めた所、本発明の染料(2、3、4、5、7)を用いて得られた試料の処理後の濃度は、全て0.01であった。

又、本発明の染料を含む各試料は、水溶液調製中、塗布液調製中および試料保存中に変退色などの経時変化を起こさず、かつ、カブリや減感などの写真特性に悪影響もなく、極めてすぐれたハレーション防止効果を有する感光材料であった。